

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160062  
(43)Date of publication of application : 13.06.2000

---

(51)Int.CI. C09D 5/03  
C09C 3/10  
C09D 5/46  
C09D 7/12

---

(21)Application number : 10-340799 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
(22)Date of filing : 30.11.1998 (72)Inventor : FUJIWARA AKIRA  
HAMANAKA TAKAYUKI

---

## (54) POWDER COATING MATERIAL SUITABLE FOR METALLIC COATING AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating material suitable for a uniform, highly minute coating film having metallic feeling by incorporating a composite particle comprising a flat metal core particle having attached a resin shell particulate to the surface thereof and a thermosetting resin particle.

**SOLUTION:** A composite particle having desirably a volume average particle size of 1–30 µm and comprising a flat metal core particle (e.g. an aluminum powder) having attached to the surface thereof a shell particulate made of a resin (e.g. a styrenic resin) preferably melting at a temperature of 160° C or below and/or having a volume average particle size of 1.0 µm or less and a thermosetting resin particle (e.g. an acrylic resin particle) preferably having a volume average particle size of 7–20 µm are incorporated. As required, a fluidity-imparting agent is further incorporated. This coating material is obtained by subjecting a dispersion wherein the resin shell particulate and the flat metal core particle are dispersed to salting out or pH adjustment to prepare the composite particle having attached the resin shell particle to the surface of the flat metal core particle, washing and drying the obtained particle and mixing it with the thermosetting resin particle to obtain the objective coating material.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-160062  
(P2000-160062A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 09 D 5/03		C 09 D 5/03	4 J 037
C 09 C 3/10		C 09 C 3/10	4 J 038
C 09 D 5/46		C 09 D 5/46	
7/12		7/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全9頁)

(21)出願番号	特願平10-340799	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成10年11月30日(1998.11.30)	(72)発明者	藤原 晃 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成品事業部内
		(72)発明者	浜中 孝之 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成品事業部内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外9名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタリック塗装に適する粉体塗料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 繊密性が高く樹脂光沢を有する溶剤塗料並みのメタリック塗膜を得られる粉体塗料を提供すること。

【解決手段】 扁平金属粒子の表面に樹脂粒子がシェルとして付着してコア／シェル構造をとる複合粒子と、熱硬化性の樹脂粒子とからなることを特徴とする粉体塗料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 扁平金属コア粒子の表面に樹脂製シェル粒子が付着している複合粒子と、熱硬化性樹脂粒子とを含有することを特徴とする粉体塗料。

【請求項2】 前記樹脂製シェル粒子が、160℃以下の温度で熱溶融することを特徴とする請求項1記載の粉体塗料。

【請求項3】 前記樹脂製シェル粒子の体積平均粒子径が1.0μm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の粉体塗料。

【請求項4】 粉体塗料中の全樹脂成分100重量部に対し、扁平金属コア粒子が、5重量部以上、30重量部以下であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか一項に記載の粉体塗料。

【請求項5】 前記熱硬化性樹脂粒子の体積平均粒子径が7μm以上、20μm以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか一項に記載の粉体塗料。

【請求項6】 流動性付与剤を更に含むことを特徴とする請求項1乃至5の何れか一項に記載の粉体塗料。

【請求項7】 樹脂製シェル粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、前記樹脂製シェル粒子が前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とを経て前記複合粒子を製造し、これを前記熱硬化性樹脂粒子とともに混合することを特徴とする、請求項1乃至6何れか一項に記載の粉体塗料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、扁平金属コア粒子及び樹脂製シェル粒子をそれぞれコア及びシェルとする構造の複合粒子、並びに熱硬化性樹脂粒子を含有する、メタリック塗装に適した粉体塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、メタリック塗装には、偏平金属粒子、接着樹脂、及び有機溶剤からなる溶剤塗料が一般に用いられている。この溶剤塗料においては、有機溶剤中に塗料成分を均一に溶解分散せしめている。静電スプレー塗装などの塗装時において溶剤塗料を用いると、樹脂成分と扁平金属粒子とが分離しないため、個々の霧状粒子の帶電性が均一であるという特徴がある。この均一な帶電性のため、塗料中に扁平金属粒子を比較的多量に含有させることができあり、従ってメタリック塗膜の場合には緻密でメタリック感の優れた皮膜を形成することが可能である。

【0003】しかしながら溶剤塗料は、塗装時に有機溶剤が揮発することがその性質上避けられないもので、人体または環境に対して望ましくない。従って、溶剤塗料を使用する場合には十分な換気を行うなどの対処が必要と

なる。そこでこの溶剤塗料に本質的な手間などを軽減するため、扁平金属粒子を含有した粉体塗料による塗装が、従来の溶剤塗料に代るものとして提案されている。粉体塗料を用いると、有機溶媒を使用せずに塗装を行うことが可能であるので、本質的に上記のような手間が生じないという利点があるためである。

【0004】一般に粉体塗料の製造には、生産性および製造コスト等の面から、樹脂及び扁平金属粒子を含有する原材料を溶融混練した後に粉碎する方法（混練粉碎法）と、予め混練粉碎法により扁平金属粒子を含まない樹脂粒子を製造した後に、扁平金属粒子を混合するドライブレンド法などが有利であるとされている。しかしながら、メタリック塗装用塗料の製造を混練粉碎法により行う場合には以下のような問題が生じる。例えば粉体塗料の扁平金属粒子としてアルミ粉を用いた場合、溶融混練時の混練機内のシェーーによりアルミ粉が黒色または灰色に変色してしまう。そのため、得られた粉体塗料は、金属光沢を有するメタリック塗膜を得るために塗料として使用することができない。

【0005】もう一方の方法であるドライブレンド法は、扁平金属粒子と樹脂粒子とを単純にドライブレンドして粉体塗料を製造するものであるので、製造時には大きな問題はない。しかし、この方法で製造される塗料を塗装する際にはいくつかの問題がある。例えば扁平金属粒子としてアルミ粉を使用した粉体塗料で塗装する際に、コロナ荷電方式のスプレー塗装ガンを用いると、塗料中の樹脂粒子とアルミ粉との荷電性の違いから、アルミ粉が樹脂粒子と分離してしまう。その結果、コロナ荷電方式のスプレー塗装ガン先端に位置するコロナ電圧印可ニードル、及びその周辺部にアルミ粉が選択的に付着してしまい、均一な塗装物を得ることができない。またスプレー塗装ガンの上記ニードル、及びその周辺部に付着したアルミ粉を取り除くため、塗装作業を中断する必要がある。更に、塗装時に上記のアルミ粉からなる付着物がスプレーガンから剥がれて塗膜に付着した場合には、塗装面に凸状のヅツ（スピット）を形成してしまったり、塗着効率が低下するといった問題が生じる。

【0006】ドライブレンド法における上記の問題点を解決するため、次のような改良法が提案されている。即ち、樹脂粒子と、扁平金属粒子、例えばアルミ粉をミキサー等に投入し、攪拌等の外力を加えて十分に攪拌しながら、樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱することにより、樹脂粒子とアルミ粉とを付着させる方法が提案されている。この方法により製造される粉体塗料では、扁平金属粒子と樹脂粒子とが塗装中に分離しがたくなるので、上記のような塗装中の問題は改良できると考えられる。しかしながらこの製造方法において熱硬化性の樹脂粒子を用いると、加熱攪拌中に樹脂粒子の凝集粉が発生しやすいという問題が生じる。更に、反応性の高い硬化系の熱硬化性樹脂粒子を用いて加熱攪拌を行う

と、硬化反応が始まってしまうため、高分子量の樹脂が塗料中で増加してしまう。そのため、熱溶融時のフロー性が悪化して、塗膜の平滑性が低下してしまうという問題が生じる。

【0007】更に、ドライブレンド法には別の問題も存在する。例えば樹脂粒子にアルミ粉を添加し、ドライブレンドして製造された粉体塗料では、緻密性のあるメタリック塗膜を得るためにアルミ粉の添加量を多くすると、塗膜の樹脂光沢が低下する傾向がある。そのため、樹脂光沢のある塗膜を得ることができ、かつ、塗装作業に支障のない粉体塗料を得るには、一般に樹脂粒子100重量部に対してアルミ粒を5重量部程度以下しか添加することができない。従って、ドライブレンド法による塗料を使用して緻密性のあるメタリック塗膜を得ることが困難であった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】上記した従来の粉体塗料では、緻密性が高く、尚且つ光沢を有する、溶剤塗料並みのメタリック塗膜を形成することができなかつた。本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、扁平金属コア粒子の表面に樹脂製シェル粒子が付着してコア／シェル構造をとる複合粒子と、熱硬化性樹脂粒子とを含有することを特徴とする、メタリック塗装に適した粉体塗料を提供することをその目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し目的を達成するため、本発明のメタリック塗装に適した粉体塗料は以下のごとく構成されている。本発明の粉体塗料は、扁平金属コア粒子の表面に樹脂製シェル粒子が付着している複合粒子と、熱硬化性樹脂粒子とを含有することを特徴としている。ここで、前記樹脂製シェル粒子は、160℃以下の温度で熱溶融することが好ましく、また前記樹脂製シェル粒子の体積平均粒子径は、1.0 μm以下であることが好ましい。更に、本発明の粉体塗料においては、粉体塗料中の全樹脂成分100重量部に対し、扁平金属コア粒子が、5重量部以上、30重量部以下であることが好ましい。また、前記熱硬化性樹脂粒子の体積平均粒子径は、7μm以上、20μm以下であることが好ましい。本発明の粉体塗料は、流動性付与剤を更に含んでいてもよい。

【0010】更に本発明の粉体塗料の製造方法は、樹脂製シェル粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、前記樹脂製シェル粒子が前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とを経て前記複合粒子を製造し、これを前記熟硬化性樹脂粒子とともに混合することを特徴としている。

{0011}

【発明の実施の形態】以下、本発明の粉体塗料について詳しく説明する。

【0012】(複合粒子) まず、本発明の粉体塗料の構成要素の一つである、コア／シェル構造を有する複合粒子の製造方法について詳しく説明する。本発明の粉体塗料中の複合粒子は、樹脂製シェル粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、前記樹脂製シェル粒子が前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とからなる製造方法により製造される。

【0013】第一工程における樹脂製シェル粒子は、複合粒子中のシェルになるものであり、粉体塗料中の別個の構成成分である熱硬化性樹脂粒子とは異なる構成要素である。樹脂製シェル粒子としては、例えは、スチレン、アクリル、キシレン、フェノール、ポリエステル、ウレタン、エポキシ等の公知の樹脂およびその誘導体を用いることができる。好ましくは160℃以下の温度で

20 熱溶融し、分散液中で均一に分散し、扁平金属コア粒子に均一に付着しやすい、体積平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものがよい。但し、本発明の粉体塗料中において、別個の構成成分である熱硬化性樹脂粒子との熱溶融時に相溶性が良好なものを選択することが好ましい。従って、樹脂製シェル粒子に使用される樹脂、及び熱硬化性樹脂粒子は、それぞれ同系の樹脂であるか、またはSP値（溶解性パラメータ）が近いものであることが好ましい。

【0014】複合粒子の製造方法の第一工程における、  
30 樹脂製シェル粒子を分散させる工程の具体的方法の一例  
として、ラジカル反応による単量体の乳化重合を説明する。この乳化重合に用いる単量体の具体例としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、及びp-n-デシルスチレン等のスチレ

40 ン並びにその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、及びフッ化ビニル等のハログエン化ビニル類、酢酸ビニル、ブロピオン酸ビニル、及びベンゾエ酸ビニル等の有機酸ビニルエステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、及びメタクリル酸ジエチルア

ミノエチル、グリジルメタクリル酸等のメタクリル酸並びにその誘導体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、及びアクリル酸フェニル等のアクリル酸並びにその誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、及びビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、及びビニルイソブロペニルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、及びN-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びアクリルアミド等の重合性单量体が含まれる。これらの单量体は、目的に応じて单量体単独または混合物として使用することができる。また、必要に応じて、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸等の酸類を共重合してもよい。

【0015】また、上記单量体には必要に応じて、二塩基酸、無水二塩基酸等の硬化剤、クロム錯塩、アジ化合物、4級アンモニウム塩、亜鉛塩、トリフェニルメタン系化合物等の帯電制御剤、シラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤等の各種添加剤を加えてよい。

【0016】上記单量体を使用して重合反応を行う際の重合開始剤としては、水溶性重合開始剤が好ましい。このような重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルフェニルプロピオンアミジン]ジヒドロクロライド等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤等が含まれる。これらは単独で用いられる他、2種以上の重合開始剤を併用してもよい。また、上記重合開始剤の他に2, 2'-アゾビスイソブチルバレロニトリル等の油溶性重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系油溶性重合開始剤を併用しても良い。

【0017】上記重合反応には界面活性剤を含ませて行っても良いが、その例としては、脂肪酸石鹼、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、脂肪族四級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、カルボキシメタイン、アミノカルボン酸塩等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等が含まれる。上記の单量体、重合開始剤、並びに適宜添加剤及び/又は界面活性剤を加えたものを混合して乳化重合反応を行う。この乳化重合反応の条件は、使用する单量体や重合開始剤の種類等に応じて、当業者が適宜決定しうるものであり、当該技術分野

で知られる方法に準じて行えばよい。この乳化重合反応により、樹脂製粒子が分散した分散液を調製することができる。しかしながら第一工程の分散液の作成方法は、上記の乳化重合法に限定されるものではなく、例えば、樹脂を溶剤に溶解させた分散相(油相)を、界面活性剤や重合安定剤等が添加された水溶液(水相)中に投入し、高速攪拌することにより懸濁させる方法等も用いることができる。更には、市販されているステレン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、キシレン樹脂などに代表される乳化樹脂粒子のエマルジョンを用いてもよい。

【0018】複合粒子中のシェルとなる樹脂製シェル粒子は上記方法により調製されるが、その熱溶融温度は160℃以下であることが好ましい。一方、160℃より高い温度で溶融する樹脂、又は熱により不溶の樹脂を複合粒子のシェルに用いると、粉体塗料中で複合粒子自体が艶消し剤的な働きをしてしまう。それを補うため、粉体塗料中に扁平金属コア粒子を高割合で添加して、緻密性の高いメタリック塗膜を得ようとすると、得られるメタリック塗膜は樹脂光沢の無いものとなってしまうために好ましくない。

【0019】更には、複合粒子のシェルとなる樹脂製シェル粒子の体積平均粒子径は1.0μm以下であることが好ましい。体積平均粒子径が1.0μmよりも大きな樹脂製シェル粒子では、比表面積が小さいために扁平金属コア粒子の表面を均一に被覆することができなくなり、静電スプレー塗装時の複合粒子の荷電性が低下するため好ましくない。尚、本発明における体積平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定機(日機装社製:マイクロトラック)により測定したものを用いる。

【0020】次に、扁平金属コア粒子を上記の分散液中に分散させるステップについて説明する。この扁平金属コア粒子は、複合粒子中でコアとなる扁平な形状を有する金属粒子であるが、その材質としては、アルミニウム、真鍮、チタン、亜鉛、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、錫、モリブデン、タンクステン、鉄等の金属およびその合金やステンレスを、単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。扁平金属コア粒子の粒子径としては、体積平均粒子径が1μm以上、100μm以下のものを使用することができるが、緻密性のある均一なメタリック塗膜を形成するには、平均粒子径が1μm以上、30μm以下であることが好ましい。

【0021】ここで扁平な形状とは、当該金属コア粒子が面と面との間で押しつぶされた状態をいい、押しつぶされることにより対向した平面を有していることを特徴とする形状をいう。更にここで平面とは、球や不定形と比較して平らであれば足り、ひずみ、反り、椀曲、凹凸等があつてもよい。また、上記の対向した面同士は、必ずしも平行でなくても良い。

【0022】上記の扁平金属コア粒子を液中に分散させると、例えは、超音波をかけながら攪拌翼で、当該扁

平金属コア粒子を入れた液を攪拌することにより行うことができる。ここで液中とは、上記樹脂製シェル粒子が分散された分散液中であっても良いし、別個の、水又は他の溶剤中であっても構わない。別個の、水又は他の溶剤中に扁平金属コア粒子を分散させた場合には、扁平金属コア粒子を含む当該分散液と、樹脂製シェル粒子が分散された分散液とを十分に混合してから、複合粒子製造方法の第二工程に供すればよい。

【0023】このとき、扁平金属コア粒子100重量部に対して、樹脂製シェル粒子が、3重量部以上、40重量部以下であることが好適である。重量比がこの範囲内にある場合には、得られる複合粒子の荷電性が均一なものになり、更には粉体塗料中において必要な流動性が得られる。一方、樹脂製シェル粒子の添加割合が3重量部より少ないと、扁平金属コア粒子の表面を樹脂製シェル粒子で均一に被覆することが困難となり、複合粒子の荷電性が不均一になるため好ましくない。また、樹脂製シェル粒子の添加量が重量比で40重量部より多い場合には、扁平金属コア粒子に付着していない、遊離した樹脂製シェル粒子の割合が多くなるため、粉体塗装時の塗料の流動性が低下するため好ましくない。以上のような、第一工程により、扁平金属コア粒子と樹脂製シェル粒子とが一定の割合で、十分に分散した分散液が得られることになる。

【0024】次に、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、分散液中の樹脂製シェル粒子がシェルとして前記金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程について説明する。塩析により複合粒子を得る場合には、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化カルシウム等の塩類を第一工程で得られた分散液に加えて、扁平金属コア粒子上に樹脂製シェル粒子を付着せしめる。加える塩の量は、その塩の種類や、樹脂製シェル粒子の種類等に応じて、適宜調節する必要があるが、これは当業者が適宜調節すればよい。一方、分散液のpH調整により複合粒子を得るには、硫酸等の酸または水酸化ナトリウム等のアルカリを用いて分散液のpHを制御することにより、扁平金属コア粒子上に樹脂製シェル粒子を付着せしめる。すなわち、酸を用いた場合はpHを1~4に制御し、アルカリを用いた場合はpHを9~11に制御するのが好適である。尚、酸を用いるかまたはアルカリを用いるかは選択した樹脂の種類等に応じて当業者が適宜決定すればよい。

【0025】次に第二工程で得られた複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程について説明する。第二工程で得られた複合粒子を、ろ過等により分散液中から分離し、脱イオン水または、アルコールの様な溶媒で洗浄する。洗浄後に、分離された複合粒子を真空振動乾燥機等により乾燥させる。尚、洗浄や乾燥の度合いは、要求される品質により適宜調整する上記の第一工程から第三工

程からなる製造方法により、コア/シェル構造を有する複合粒子を得ることができる。

【0026】また、コア/シェル構造を有する複合粒子の製法としては、上記の方法に限定されない。例えば、まず粉碎法により1~3μm程度の樹脂製シェル粒子を製造し、これを扁平金属コア粒子の表面に粘着剤を介して付着させることによっても得ることができる。具体的には、扁平金属コア粒子の表面にエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、シリコーン樹脂、ユリア樹脂等の公知の液状或いは半液状の樹脂のみならず、アミン類、エーテル類、グリコール類、タール類及び、スチレン、アクリル、フェノール、イソシアネート等のモノマー、オリゴマー、ポリマー等の公知の液状または半液状物質を粘着剤として塗布した後に、粉碎法により得られた上述の樹脂製シェル粒子をドライブレンドにより付着させることによっても複合粒子を得ることができる。しかし、この方法により製造された複合粒子は、塩析またはpH調整法により製造されたものと比較すると、樹脂製粒子の金属コア粒子表面被覆性に劣り、荷電性が不均一となりやすいため、塩析またはpH調整法により製造された複合粒子の方が本発明の粉体塗料にはより好適である。

【0027】本発明における複合粒子は、前記のような湿式法により扁平金属コア粒子の表面に樹脂製シェル粒子を付着させるため、扁平金属コア粒子のほぼ全面に樹脂性シェル粒子が付着しており、樹脂性シェル粒子が塊状に付着している。しかも扁平金属コア粒子表面上の樹脂製シェル粒子の付着状態は一層ではなく、複層構造とすることも可能である。

【0028】(熱硬化性樹脂粒子) 次に、本発明において上記複合粒子中の樹脂製シェル粒子とは別個であり、粉体塗料の構成成分である熱硬化性樹脂粒子について説明する。本発明の粉体塗料は、その樹脂粒子に熱硬化性のものを用いているので、熱処理後の塗膜の平滑性および機械的強度や耐溶剤性等の塗膜特性が優れるので、メタリック塗膜を形成するための粉体塗料には熱硬化性樹脂粒子を用いることが好ましい。具体的な例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の公知の熱硬化性樹脂が含まれる。また、これら熱硬化性樹脂粒子には、二塩基酸類、ポリイソシアネート類、ジシアジアミド類、イミダゾール類、イミダゾリン類、ヒドラジド類、酸無水物類等の公知の硬化剤および硬化促進剤を含ませることが好ましい。

【0029】更に、この熱硬化性樹脂粒子には、必要に応じて、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク等の各種充填剤、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム等の各種増粘剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、アゾ顔料、結合多環顔料等の各種着色剤、アクリルオリゴマー、シリコーン等の各種流展示剤、ベンゾイン等の各種発泡防止剤、更には、ワックス

類、カップリング剤類、酸化防止剤、磁性粉等をはじめとする各種添加剤及び各種機能性材料を適宜添加することができる。

【0030】上記した熱硬化性樹脂粒子を製造するには、例えば、樹脂、硬化剤、及び必要に応じて添加する充填剤等の原材料組成物を用意し、これをまずミキサー又はブレンダー等を用いて乾式混合する。混合後、ニーダーにより原材料を溶融混練し、冷却する。次に、機械式または気流式の粉碎機を用いて冷却済の溶融混練物を粉碎し、その後、気流式の分級機により分級して、本発明の粉体塗料に用いる熱硬化性樹脂粒子を得ることができる。また本発明においては、上述の溶融混練法により製造されるものの他に、例えば、スプレードライ法や重合法によっても、熱硬化性樹脂粒子を製造することができる。

【0031】本発明においては、熱硬化性樹脂粒子の体積平均粒子径は、 $7 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好適である。熱硬化性樹脂粒子の体積平均粒子径が $7 \mu\text{m}$ 未満になると、ファンデルワールス力などに起因する粒子間力が大きくなるため、当該樹脂粒子の流动性および貯蔵安定性が悪化してしまい、このような熱硬化性樹脂粒子を用いた粉体塗料では塗装作業性が悪くなるため好ましくない。逆に、体積平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を越えると、複合粒子に対する熱硬化性樹脂粒子の粒子径が相対的に大きくなる。そのため、このような熱硬化性樹脂粒子を用いた粉体塗料では、静電スプレー塗装の際に、被塗装物上に複合粒子が被塗装物表面と平行して付着し難くなるため、メタリック塗膜の緻密性が低下するため好ましくない。

【0032】(流動性付与剤) 本発明の粉体塗料に適宜用いられる流動性付与剤としては、一次粒子が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の、シリカ、アルミナ、酸化チタン等に代表される無機物の超微粒子やスチレンやメチルメタクリレートやメチルシリコーン等に代表される架橋樹脂超微粒子、更には、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹼等が含まれる。

【0033】(粉体塗料) 上記のごとく調製された、複合粒子及び熱硬化性樹脂粒子、並びに適宜加える流動性付与剤を混合することにより本発明の粉体塗料を得ることができる。この場合、混合する方法については特に限定されないが、ヘンシェルミキサーやスパーミキサーア等の高速ミキサーに原材料として投入し、ドライブレンドする方法が好ましい。尚、ドライブレンドの方法は、当該技術分野における通常のものにより行えばよい。この\*

アクリル樹脂 (P D - 7 6 9 0 : 三井化学社製)	77.8 重量%
硬化剤 (ドデカンニ酸 : 宇部興産社製)	21.0 重量%
流動剤 (ポリアクリル酸ブチルエステル)	0.9 重量%
発泡防止剤 (ベンゾイン)	0.3 重量%

上記の原料を全てスパーミキサーへ投入し、混合した後に、 $110^\circ\text{C}$ の温度条件下で、ニーダーで溶融混練した。混練物を冷却して、粉碎機で粉碎し、更に気流式の

\*とき、粉体塗料中の全樹脂成分100重量部に対して、扁平金属コア粒子が5重量部以上30重量部以下の割合であることが好ましい。5重量部以下ではメタリック感のある塗膜を得ることができないからである。一方、30重量部を超える場合は樹脂光沢のある塗膜を得ることができなくなるので好ましくない。

#### 【0034】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を示す。

#### 【0035】(実施例1)

10 <樹脂製シェル粒子の分散液の調製>スチレン850gと、n-ブチラクリレート150gを混合して分散相を調製した。次に、脱イオン水3000g、過硫酸カリウム30g、及びドデシル硫酸ナトリウム6gを攪拌、混合して、連続相を調製した。上記の分散相及び連続相を混合し、高速攪拌機で5,000 rpmで3分間攪拌して乳化させた後、当該乳液を $80^\circ\text{C}$ で5時間加温して重合反応を行った。次いで室温まで冷却し、生成物を精製することなく、以下の複合粒子製造工程に提供した。尚、この樹脂製シェル粒子の軟化点を島津製作所社製のフローテスタで計測したところ、 $130^\circ\text{C}$ であり、 $130^\circ\text{C}$ で熱溶融する樹脂製シェル粒子であった。また、体積平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定機で計測したところ、 $0.1 \mu\text{m}$ であった。

20 【0036】<扁平金属コア粒子の分散液の調製>メタノール1500g中に平均粒子径 $21 \mu\text{m}$ の扁平な形状を有するアルミ粉 (ECKART-WERKE社製、商品名: PCR-507) 500gを投入し、超音波をかけた状態で攪拌機で300 rpmで30分攪拌し、アルミ粉の分散を行った。この分散液を上記の樹脂製シェル粒子の分散液とともに、複合粒子の調製に用いた。

30 【0037】<複合粒子の調製>上記のアルミの分散液中のアルミ粉100重量部に対して、樹脂製シェル粒子の重量比が20重量部になるように、上記の樹脂製シェル粒子の分散液を添加し、攪拌混合した。次に、アルミ粉と樹脂製シェル粒子からなる上記の分散液に対して、塩化ナトリウム100gを添加、攪拌して塩析を行った。析出物を、脱イオン水を用いて洗浄した後、ろ別、乾燥を行い、コア/シェル構造を有する複合粒子を得た。

40 【0038】<熱硬化性樹脂粒子の製造>粉体塗料の成分である熱硬化性樹脂粒子は、以下の配合比で調製した。

アクリル樹脂 (P D - 7 6 9 0 : 三井化学社製)	77.8 重量%
硬化剤 (ドデカンニ酸 : 宇部興産社製)	21.0 重量%
流動剤 (ポリアクリル酸ブチルエステル)	0.9 重量%
発泡防止剤 (ベンゾイン)	0.3 重量%

分級機で分級することにより、熱硬化性樹脂粒子を得た。この樹脂の体積平均粒子径は、 $15 \mu\text{m}$ であった。

50 【0039】<粉体塗料の製造>上記の熱硬化性樹脂粒

子と複合粒子とを、粉体塗料中の全樹脂成分と扁平金属コア粒子とが重量比で100:25の割合になるように秤量した組成物を調製した。この組成物100重量部に対し、流動性付与剤としてアルミナ微粒子（日本エロジル社製、商品名：Aluminum Oxide

C、平均粒径：13nm）を0.5重量部添加した後に、ヘンシェルミキサーを用いて搅拌混合して、粉体塗料を製造した。

**【0040】**（実施例2）実施例1の熱硬化性樹脂粒子と複合粒子とを、粉体塗料中全樹脂成分と扁平金属コア粒子とが重量比で100:10の割合になるように秤量した組成物を調製した。この組成物100重量部に対し、流動性付与剤としてシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名：R-972、平均粒径：16nm）を0.5重量部添加した後に、ヘンシェルミキサーを用いて搅拌混合して粉体塗料を製造した。

**【0041】**（実施例3）樹脂性シェル粒子の分散液及び扁平金属コア粒子の分散液は、実施例1と同様な方法で得た。次にメタノール中に分散状態にあるアルミ粉100重量部に対して、上記の樹脂性シェル粒子が10重量部となるように分散液を添加し、搅拌混合した。更に硝酸50g（試薬1級）を添加、搅拌してpHを2に調整した後55℃で4時間の加熱を行った。次に室温まで冷却した後、複合粒子を濾過した後に、脱イオン水でpHが7になるまで洗浄した後、真空乾燥機により40℃で12間乾燥を行ない、コア／シェル構造を有する複合粒子を得た。

**【0042】**（比較例1）実施例1の熱硬化性樹脂粒子と実施例1で用いたアルミ粉とが重量比で100:3の割合になるように秤量した組成物を調製した。この組成物100重量部に対し、流動性付与剤としてシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名：R-972、平均粒径：16nm）を0.5重量部添加した後に、ヘンシェルミキサーを用いて搅拌混合して、粉体塗料を製造した。

**【0043】**（比較例2）実施例1の熱硬化性樹脂粒子と実施例1で用いたアルミ粉とが重量比で100:10の割合になるように秤量した組成物を調製した。この組成物100重量部に対し、流動性付与剤としてシリカ微

粒子（日本エロジル社製、商品名：R-972、平均粒径：16nm）を0.5重量部添加した後に、ヘンシェルミキサーを用いて搅拌混合して、粉体塗料を製造した。

**【0044】**（比較例3）実施例1の熱硬化性樹脂粒子と、実施例1で用いたアルミ粉とが重量比で100:10の割合になるように秤量した組成物を調製した。この組成物100重量部に対し、流動性付与剤としてシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名：R-972、平均粒径：16nm）を0.5重量部添加した後に、ヘンシェルミキサー内に投入し搅拌混合した状態で、常温から70℃まで昇温し、その状態で5分間搅拌した後に、搅拌しながら冷却することにより粉体塗料を製造した。

**【0045】**（塗膜形成試験）実施例および比較例の粉体塗料を用いて塗装試験を行った。被塗装物には日本テストパネル社製のSPCC（商品名：PB-137M）を使用した。これに対して、コロナ帯電方式の静電スプレー塗装ガン（秩父小野田社製、商品名：GX-108）を用いて、以下の条件でそれぞれの塗料を塗装した。

印可電圧-60KV、  
パターン調整1.0kgf/cm<sup>2</sup>、  
搬送エアー1.5kgf/cm<sup>2</sup>、  
吐出量2.0kgf/cm<sup>2</sup>、  
流動エアー2.0kgf/cm<sup>2</sup>。

被塗装物とガン先端との距離は20cmに保ち、膜厚が40μmになるように塗装した後、被塗装物を180℃で20分間熱処理し、メタリック塗膜を形成させた。この塗膜の金属粒子の緻密性と樹脂光沢を目視で評価した。

**【0046】**更に、70cm×70cmの鉄板を被塗装物として利用し、上記と同様の条件で、それぞれの実施例及び比較例の粉体塗料を1分間噴射レスピットの発生の有無を確認した後に、静電スプレー塗装ガン先端部の印可ニードルへの金属粉の付着を観察した。評価結果を表1に記す。

**【0047】**

**【表1】**

実施例 及び 比較例	金属粒子 の緻密性	樹脂光沢	スピット の発生	印可ニードルへの 金属粉の付着性
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
比較例 1	×	○	○	○
比較例 2	○	×	×	×
比較例 3	○	×	×	△

【0048】この表においては、塗装の判定結果は、以下の記号により表した。

- |          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| 金属粒子の緻密性 | ○：緻密で均一<br>×：粗雑で不均一               |
| 樹脂光沢     | ○：樹脂光沢あり<br>×：樹脂光沢無し              |
| スピットの発生  | ○：スピット無し<br>×：スピット有り              |
| 金属粉の付着性  | ○：殆ど付着無し<br>△：若干付着あり<br>×：かなり付着あり |

【0049】実施例1ないし実施例3の粉体塗料の塗膜は、緻密性が高く樹脂光沢も有り、溶剤塗装並みのメタリック塗膜と言うことができる。更に、スプレー塗装ガン先端の電圧印可ニードルおよびその周辺部へアルミ粉が付着しないため、連続して安定した塗装作業を行うことができた。一方、比較例1の粉体塗料では、粉体塗料中へのアルミ粉の添加割合が低いため、アルミ粉のスプレー塗装ガンへの付着は少ないが、塗膜の緻密性が粗雑で不均一なものであった。そして、比較例2の粉体塗料では、アルミ粉の添加量が高いため、塗膜の緻密性は高かつたが、スプレー塗装ガンへのアルミ粉の付着がひどく、とても連続して塗装作業が行えるものではなかつた。更に、比較例2の粉体塗料に熱処理を加えた比較例3の粉体塗料では、熱処理を施すことによりアルミ粉のスプレー塗装ガンへの付着は若干改良されたが、連続した塗装作業に用いることができるレベルではなかった。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明の粉体塗料は、扁平金属コア粒子の表面に樹脂製シェル粒子が付着してコア／シェル構造をとる複合粒子と、熱硬化性樹脂粒子とを含有することを特徴とするものであって、この塗料を使用して塗装すると、塗料成分の分離が起らないため、扁平金属コア粒子を多量に含有させることができるので、均一であり、緻密性が高く、メタリック感のある塗膜が得られる。また、本発明の粉体塗料の製造方法は、樹脂製シェル粒子と扁平金属コア粒子とが分散した分散液を調製する第一工程と、第一工程で得られる分散液を、塩析またはpH調整することにより、前記樹脂製シェル粒子がシェルとして前記扁平金属コア粒子の表面に付着した複合粒子を得る第二工程と、前記複合粒子を洗浄した後、乾燥させる第三工程とを経て前記複合粒子を製造し、これを前記熱硬化性樹脂粒子とともに混合することを特徴とする製造方法である。この製造方法によれば、塗料の構成成分である複合粒子における扁平金属コア粒子表面への樹脂製シェル粒子の被覆性に優れるため複合粒子の荷電性がより均一となる。また本発明の製造方法においては粉体塗料をドライブレンドで製造するので、構成成分である複合粒子の形状が維持される。従って、本発明の製造方法においてはこれらの理由により、均一且つ緻密であり、メタリック感のある塗装を行うことが可能な粉体塗料を得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J037 AA04 AA05 AA06 CA05 CA09  
CA12 CA24 CB04 CB09 CC13  
CC16 CC22 CC23 CC24 CC26  
CC28 DD05 DD10 EE02 EE12  
EE28 EE29 EE33 EE35 EE43  
EE46 FF09 FF30  
4J038 CG001 DA001 DD001 HA216  
HA446 JA44 KA03 KA08  
KA18 KA20 MA02 NA01 PA02  
PA03